

БИОЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

С. С. Хохлов^{1}, Л. Г. Дьячкова¹, Н. А. Чермашенцева¹,
В. С. Григорьев², С. А. Соловьев², А. В. Роцин³*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва,
*e-mail: kho-kh@yandex.ru

²Федеральное Государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 01.04.2018 г.

Разработан технологически доступный и эффективный метод получения биоцидных препаратов, основанный на адсорбции азотнокислого серебра на углеродных адсорбентах различного типа с его последующим восстановлением боргидридом натрия. Показано, что полученные препараты на основе углеродных сорбентов, импрегнированных наночастицами серебра, обладают антимикробными свойствами. Установлена взаимосвязь бактериостатической активности полученных препаратов со структурой углеродных адсорбентов. Показана приоритетность расширенного фторсодержащего графита для синтеза биоцидных добавок, содержащих наноразмерные частицы серебра. Разработанный метод исключает использование токсичных ПАВ и может быть рекомендован для получения биоцидных препаратов, вводимых в резинотехнические и полимерные изделия пищевого назначения.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, адсорбент, расширенный графит, боргидрид натрия, антимикробное действие, *Azotobacter vinelandii*, *Bacillus licheniformis*.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин, снижающих срок хранения и качество пищевых продуктов, является их инфицирование уже на стадии производства в результате контакта с бактериально обсемененными шлангами, уплотняющими элементами и другими деталями пищевого оборудования. На резинотехнических изделиях и полимерных материалах со временем образуются микротрещины, в которых накапливается трудноудаляемая патогенная флора даже при надлежащем соблюдении санитарных норм. Так, в процессе машинного доения сосковая резина доильного аппарата со временем становится основным источником передачи болезнетворных бактерий [1].

Перспективным направлением решения этой проблемы является разработка технологии изготовления резинотехнических и полимерных изделий, обладающих бактериостатической активностью в отношении патогенной микрофлоры. Такой подход был успешно продемонстрирован на примере испытаний доильных аппаратов с сосками, изготовленными из пищевой резины, которая содержала наночастицы коллоидного серебра [2].

Использование доильных аппаратов с арматурой на основе пищевой резины, содержащей коллоидное серебро, показало положительные результаты по защите дойных коров от бактериальных инфекций [1-3]. Однако практическое внедрение технологии изготовления резинотехнических изделий, обладающих бактериостатической активностью, сдерживается труднодоступной и достаточно сложной технологией синтеза коллоидного серебра и введения его в производственный цикл при изготовлении соответствующих изделий. В этой связи актуальной задачей является разработка доступной технологии синтеза бактерицидных добавок пролонгированного действия на основе наноразмерных частиц серебра к резинотехническим и полимерным изделиям с целью придания им антибактериальных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка методов получения биоцидных добавок для резинотехнических и полимерных изделий

В данном исследовании в основу разработки биоцидных добавок для резинотехнических и полимерных изделий положен эффект высокой антимикробной активности наночастиц серебра. Предложенная технология основана на синтезе углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра.

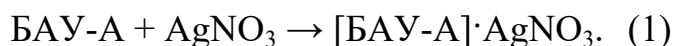
Описание синтеза и испытаний антимикробной активности полученных препаратов приведены ниже.

Метод получения биоцидной добавки на основе АУ

В качестве основы для синтеза биоцидной добавки был использован березовый активный осветляющий уголь марки БАУ-А, характеризующийся развитой системой транспортных пор и значительным объемом микро- и мезопор, который выпускается Пермским заводом сорбентов «УралХимСорб» (ГОСТ 617-74).

Навеску БАУ-А выдерживали при перемешивании в деионизованной воде в течение 8 ч. Затем уголь отфильтровывали, промывали на фильтре деионизованной водой и сушили в течение ~6-8 ч при 120°C до постоянного веса. Высушенный БАУ-А размалывали на шаровой мельнице, просеивали и отбирали фракцию с размером частиц менее 0,5 мм. Просеянный БАУ-А помещали в реактор, снабженный механической мешалкой, постепенно прибавляли свежеприготовленный объем 0,1 н. раствора азотнокислого серебра

из расчета 10% масс. AgNO_3 от веса БАУ-А и перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч.



В полученную суспензию $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{AgNO}_3$ при перемешивании и охлаждении до $5-8^\circ\text{C}$ по каплям вводили раствор боргидрида натрия (NaBH_4) при соотношении компонентов $\text{AgNO}_3 : \text{NaBH}_4 = 1 : 2$ в соответствии со стехиометрией реакции:



В результате восстановления азотнокислой соли на угле боргидридом натрия получали углеродный сорбент, содержащий наноразмерные частицы серебра.



Водную суспензию $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{Ag}_{\text{nano}}$ фильтровали, полученный препарат промывали на фильтре деионизованной водой и высушивали при 120°C до постоянного веса. Примечательно, что равновесие реакции восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия смещено нацело вправо, о чем свидетельствует отрицательный тест на содержание ионов Ag^+ в фильтрате.

Содержание массовой доли (%) серебра в полученном препарате определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по стандартной методике [4]. Сущность анализа состоит в предварительном переводе определяемого серебра из твердой пробы в раствор определенного объема путем термического окисления точной навески образца в токе кислорода, растворения остатка (после сжигания) в растворе HNO_3 и измерении в последнем концентрации ионов серебра на масс-спектрометре HP-4500 фирмы Hewlett Packard. Значение концентрации серебра в растворе рассчитывали по величине аналитического сигнала относительно предварительной калибровки прибора по градуировочным растворам с учетом аналитического сигнала опыта. Среднюю массовую долю серебра в пробе (М), рассчитывали по формуле:

$$M = \frac{[\text{Ag}] \cdot V}{m} \times 100\%,$$

где $[\text{Ag}]$ – концентрация серебра в растворе (мг/мл), V – объем раствора (мл), m – навеска пробы (мг). В пробе препарата $[\text{БАУ-А}] \cdot \text{Ag}_{\text{nano}}$, исследованному далее на биоцидную активность, содержание наносеребра составило $6,4 \pm 0,2\%$.

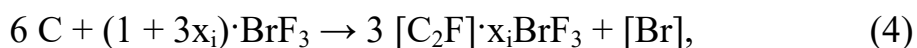
Метод получения биоцидной добавки на основе PГ_ϕ

Получение биоцидной добавки на основе PГ_ϕ осуществляли в несколько этапов. Исходным сырьем для синтеза служил чешуйчатый графит марки ТГ-1 (ГОСТ17022-81, содержание углерода не менее 92%, размер частиц – $200 \div 300$ мкм, толщина – $20 \div 30$ мкм, зольность – менее 0,1 масс. %, насыпная плотность

– 0,45 г/см³). В качестве фторокислителя графита использовали BrF₃. На первом этапе был получен фториддиуглерода трифторбромида.

Синтез фториддиуглерода трифторбромида

Выбор приемлемого метода синтеза фториддиуглерода является ключевым звеном в разработанной схеме синтеза биоцидной добавки на основе РГ_ф. Среди фторокислителей наиболее доступными являются трифториды хлора и брома, и гептафторид иода. В данном исследовании, исходя из параметров технологичности, безопасности и доступности использована реакция графита с BrF₃. Стехиометрический расчет компонентов реакции производили по условной схеме [5, 6]:



где x_i – число молей трифторида брома, соответствующее одному молю фторида диуглерода.

Реакционную смесь состава $\text{C} : \text{BrF}_3 = 3 : 2$ при охлаждении мокрым льдом перемешивали в течение 2-х дней, затем продолжили перемешивание при комнатной температуре в течение 5 дней. Избыток и летучие продукты реакции вакуумировали. Полученный фториддиуглерод трифторидбромида представляет собой порошок черного цвета с коричневым оттенком. Элементный состав продукта, (%): С 44,60; Н 0,08; N 0,20; Br 9,60; Cl 0,04; F 36,00 при общей формуле $[\text{C}_2\text{F}] \cdot 0,13\text{BrF}_3$.

Синтез фториддиуглерода, интеркалированного ацетоном

Методом обратимой реакции замещения трифторида брома в межслоевом пространстве слоистой структуры фторграфита был получен прекурсор РГ_ф, интеркалированный ацетоном:



где АЦ - $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$; ПП - побочные продукты распада.

К навеске массой 20 г образца фториддиуглерода, интеркалированного трифторидом брома состава $[\text{C}_2\text{F}] \cdot 0,13\text{BrF}_3$, прибавляли 146 г безводного ацетона. Полученную реакционную массу перемешивали в течение 2-х дней, затем отфильтровывали твердые компоненты. Эту операцию повторяли еще два раза до бесцветного состояния раствора. В заключение твердые компоненты смеси выделяли фильтрованием, промывали на фильтре безводным ацетоном (2 x 50 мл) и высушивали в термостате при 120°C до постоянного веса. Получали интеркалированный ацетоном фторграфит (ИФГ) в виде черных гранул с насыпной плотностью 0,3 г/см³. Элементный состав полученного продукта (%): С 56,92; Н 0,11; N 0,10; F 34,22; Cl 0,01; Br 0,02. Ситовой состав и соотношение удельных объемов частиц по размеру для полученного фториддиуглерода ацетона представлены в таб. 1.

Таблица 1. Ситовой состав и соотношение удельных объемов по размеру частиц фторграфита, интеркалированного ацетоном

№ п/п	Размеры сит, d, мм	Объем, см ³	Процентное содержание частиц в объеме, %
1	0,08 – 0,2	0,65	18
2	0,2 – 0,315	2,1	58
3	0,315 – 0,4	0,4	11
4	0,4 – 1	0,45	13

Как следует из результатов, представленных в таб. 4, размер частиц полученного ИФГ колеблется в узком интервале относительно основной доли диаметра частиц $d = 0,2-0,3$ мм.

Синтез расширенного фторсодержащего графита методом термодеструкции ИФГ

В закрытом боксе собирали установку из двугорлого кварцевого реактора, снабженного термопарой и, для улавливания продуктов термораспада, эластичной резиновой камерой. Образец ИФГ помещали в реактор и нагревали острым пламенем горелки. В результате термораспада ИФГ, сопровождающегося выбросом летучих продуктов, получали РГ_ф в виде мелкодисперсных «пушистых» частиц размером 10-100 мкм состава (%): С 72,8; F 11,00 общей формулы $C_{10}F_1$.

Метод получения биоцидных добавок на основе РГ_ф

В условиях, описанных в примере 1, на основе расширенного графита РГ_ф, был получен препарат РГ_ф·Ag_{nano} с содержанием наночастиц серебра $6,6 \pm 0,2\%$.

Определение бактериостатической активности углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра

Определение бактериостатической активности препаратов производили в соответствии с методикой ОФС.1.2.4.0010.15 «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар».

Активность препаратов оценивали на тест-культурах грамотрицательных бактерий *Azotobacter vinelandii* ВКМ-1273 и грамположительных бактерий *Bacillus licheniformis* G ВКМ-1711Д, полученных из Всероссийской коллекции микроорганизмов. Испытания препаратов в отношении *Azotobacter vinelandii* проводили на стандартной питательной среде № 40 следующего состава: сахара 20 г/л, KH_2PO_4 0,2г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2-г/л, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,1 г/л, $FeCl_3$ 0,01 г/л, Na_2MoO_4 0,01 г/л, агар 15 г/л. Испытания на *Bacillus licheniformis* проводили на соево-казеиновом агаре, содержащем панкреатический гидролизат казеина-15 г/л, папаиновый гидролизат бобов сои 5 г/л, NaCl 5 г/л, агар 15 г/л.

Для определения антимикробной активности образцов БАУ-А, [БАУ-А]·Ag_{nano}, РГ_ф и РГ_ф·Ag_{nano} были приготовлены суспензии указанных образцов в стерильном физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl). Исследование

проводилось методом диффузии в агар анализируемых образцов в физиологическом растворе в диапазоне концентраций от 0,01 до 60 мг/мл. Выращивание посевов *Azotobacter vinelandii* проводили при 30°C в течение 48 часов, а *Bacillus licheniformis* – при 37°C в течение 24 часов.

На поверхность питательной среды производили газонный посев соответствующей тест-культуры, в среде вырезали лунки диаметром 10 мм, в лунки добавляли суспензии исследуемых образцов различной концентрации в количестве 0,3 мл. По окончании срока инкубации с помощью счетчика колоний Scan 1200 (Interscience) проводили измерение радиуса зоны подавления роста (лизиса) тест-культуры вокруг лунок с суспензиями исследуемых препаратов и в контроле. Испытания проводили в двукратной повторности, данные представлены с учетом стандартных отклонений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовление бактериостатической добавки для резинотехнических и полимерных изделий представляет собой многостадийный процесс, включающий выбор и подготовку определенного типа сорбента; приготовление раствора действующего вещества и его нанесение на сорбент [7, 8].

В процессах производства бактерицидных фильтров и катализаторов в качестве носителей серебра применяются различные пористые материалы: активные угли (АУ), силикагели, пемза и др. При этом адсорбция вещества адсорбентом, как правило, осуществляется из его раствора. Следует отметить, что на эффективность полученных таким образом препаратов определенным образом влияют способ введения вещества, а также природа адсорбента. В этой связи для достижения цели создания эффективного препарата принципиальное значение имел выбор оптимального носителя и условия импрегнирования его действующим веществом.

Используемые для этих целей силикагели имеют развитую микропористую структуру ($S_{уд} = 5-800 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0,2-2,5 \text{ см}^3/\text{г}$, $r_{пор} = 1-100 \text{ нм}$), гидрофильную природу и являются лучшими адсорбентами для воды и гидрофильных веществ. С другой стороны, высокое сродство силикагелей к воде негативно сказывается на скорости и величине адсорбции гидрофобных веществ из водных растворов.

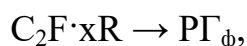
В отличие от силикагелей, для углеродных адсорбентов характерным является высокое сродство к гидрофобным соединениям. Их структура, изменяется в широких пределах [9, 10] как в отношении величины удельной поверхности от 600 до 2000 $\text{м}^2/\text{г}$, так и объема пор – от 0,2 до 1,2 $\text{см}^3/\text{г}$, а также линейных размеров пор. В соответствии с принятой классификацией [9], микропористая структура активных углей (АУ) характеризуется удельным распределением пор по их линейным размерам в зависимости от ширины щели пор (x , нм):

- микропоры $x < 0,6 \div 0,7$;
- супермикропоры $(0,6 \div 0,7 < x < 1,5 \div 1,6)$;
- мезопоры $(1,5 \div 1,6 < x < 100 \div 200)$;
- макропоры $(x > 100 \div 200)$.

Объем микропор и супермикропор АУ может достигать 1,3-1,5 см³/г, что играет определяющую роль при адсорбции газов и жидкостей с размером молекул до 16 нм. Мезопоры характеризуются объемом до 0,04-0,20 см³/г, удельной поверхностью скелета до 100 см²/г и обеспечивают основную долю адсорбции крупных молекул веществ. Макропоры углеродных адсорбентов ввиду малой удельной поверхности (< 2 см²/г) важны как транспортные артерии в процессах пропитки растворами активных веществ [11]. Кроме того, как и в случае синтеза наночастиц металлов при помощи обратных мицелл, где стабилизация размера частиц [12] определяется размером мицелл, для АУ такую же стабилизацию обеспечивает размер (0,6-200 нм) супер- и мезопор.

В настоящее время в качестве перспективного адсорбента широко используется расширенный графит (РГ) – мелкодисперсный углеродный материал, который получают при быстром термическом разложении (термоударе) графита, интеркалированного различными окислителями. РГ применяется в качестве наиболее эффективного сорбента для поглощения аварийных разливов нефтепродуктов. Следует заметить, что РГ характеризуется большой удельной поверхностью, но не содержит развитой микропористой структуры.

В последнее время активно разрабатываются методы синтеза его фторсодержащего аналога - наноразмерного РГ_ф с помощью термического разложения полифториддиуглерода [6, 7, 13]:



где R – органическое или неорганическое вещество.

По своим адсорбционным свойствам фторсодержащий нанографит существенно превосходит традиционный РГ (таб. 2).

Таблица 2. Основные свойства традиционного РГ и фторсодержащего нанографита РГ_ф

Сырье для синтеза РГ и РГ _ф	Температура разложения, °С	Насыпная Плотность d, г/ л	Удельная Поверхность S, м ² /г	Сорбционная емкость а, мл/г
Cx·R	800-1000	3-6	100-150	~70
C ₂ F·xR	150-590	0,5-0,9	300-600	~240

По мнению российских (А. Гейм и К. Новоселов) и зарубежных исследователей, расширенные графиты, содержащие не более ~10 графеновых слоев, сохраняют свойства 2d структур (свойства единичной графеновой плоскости) и относятся к мультислойным нанографенам [14]. Соответственно, их энергетическая поверхность обладает свойствами, не характерными для структуры традиционных расширенных графитов и активированных углей.

В таблице 3 приведены некоторые физико-химические параметры расширенных графитов, в межслоевое пространство кристаллической

структуры которых в процессе их получения методом термодеструкции внедрены (интеркалированы) молекулы различных окислителей, в этой же таблице приведены данные для фторсодержащего расширенного графита.

Таблица 3. Сравнение физико-химических параметров РГ и РГ_ф, полученных в результате термодеструкции соответствующих интеркалированных графитов

Исходный интеркалиров. графит	Расширен. графит	Удельная поверхность S, м ² /г	Насыпная плотность d, г/л	Сорбционная емкость а, мл/г	Степень расщепления графита, число слоев, n
C ₂₄ ⁺ NO ₃ ⁻ · 3HNO ₃	РГ	до 150	4 – 6	до 80	80 – 100
C _x OH _y	РГ	до 200	3 – 4	до 100	50 – 70
C ₂ F _x R	РГ _ф	до 600	0,4 – 1,0	до 240	8 - 11

Судя по приведенным данным, от веществ с такой структурой (РГ_ф) в физико-химических процессах адсорбции можно ожидать проявления свойств единичной графеновой плоскости, что не характерно для активных углей и традиционных расширенных графитов. Можно предположить, что этот эффект, несомненно, должен влиять на межфазный перенос биоцидных адсорбтивов (наночастиц серебра) в системе адсорбент - патогенная микрофлора, т.е. определить биоцидную эффективность препарата.

Окончательный выбор в качестве объекта исследования носителя для наносеребра был осуществлен на основании совокупности физико-химических параметров из ряда осветляющих адсорбентов и фторсодержащего расширенного графита. Сравнительная оценка этих параметров представлена в таблице 4.

Таблица 4. Физико-химические параметры углеродных адсорбентов

Физико-химические параметры адсорбентов	ОУ-А	БАУ-А	ДАУ-А	РГ _ф
Насыпная плотность d, г/дм ³	780	240	520	3-6
Прочность k, %	75	42	70	28
Содержание золы, %	4,5	5,9	13,1	≤ 1
Суммарный объем пор, ΣV, см ³ /г,	0,24	1,6	0,62	-
Объем микропор, V _{мик} , см ³ /г	0,12	0,22	0,28	-
Адсорбционная активность а, мг/г	58	180	86	100-200

Примечание: ОУ-А – активированный древесный уголь, БАУ-А – березовый активированный уголь, ДАУ-А - дробленый активированный уголь (марки сорбентов, производимые заводом «УралХимСорб», г. Пермь)

Из данных, представленных в таблице 4, видно, что физико-химические параметры $РГ_{\phi}$ кардинально отличаются от свойств сорбентов на основе активированного угля (ОУ-А, БАУ-А и ДАУ-А). Среди рассматриваемого ряда адсорбентов, это различие особенно заметно по параметру суммарного объема пор в отношении БАУ-А и $РГ_{\phi}$. Эта пара и была выбрана в качестве модельных адсорбентов при синтезе биоцидных препаратов на основе наносеребра. Оценка влияния этих ключевых параметров, имеет принципиальное значение для установления связи суммарная пористая структура–биоцидная активность углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра.

Следует отметить, что известные методы импрегнирования пористых материалов [15-17] коллоидным серебром основаны на многоступенчатых и затратных технологиях. Они включают этапы подготовки и смешения растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) и солей металлов, приготовление солюбилизированной обратно-мицеллярной дисперсии соли металла; пропитки материалов обратно-мицеллярной дисперсией; облучение пропитанных материалов с использованием источника ионизирующего излучения; промывку полученных материалов, регенерацию промывочных растворов. В частности, импрегнирование углеродного сорбента осуществляют из водного мицеллярного раствора наночастиц серебра и поверхностно-активного вещества (ПАВ) [17, 18]. При этом при условии содержания ПАВ на уровне 1,5% получали относительно низкую концентрацию наночастиц серебра в водной дисперсии ($2 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.). Рассмотренные способы модифицирования пористых материалов многостадийны, требуют использования специального оборудования (реакторы с источником γ -излучения) [8], кроме того в пищевой резине недопустимо присутствие токсичных ПАВ.

В патенте [19] АУ, полученный из антрацита марки АН-К с параметрами ($\rho = 0,342$ г/см³, $S_{уд} = 972$ м²/г), обрабатывают раствором нитрата серебра с концентрацией 0,08-0,1 масс. %. В данном случае в качестве действующего бактерицидного компонента в активном угле (АУ) был использован хорошо растворимый в водной среде нитрат серебра. Естественно, в условиях гидрофильной среды бактерицидная активность этого препарата симбатно снижается по мере вымывания нитрата серебра. Кроме того, как следует из [19], отклонение от заявленных технологических параметров получения АУ ведет к утрате адсорбционной способности и бактерицидных свойств АУ.

Нам представлялось перспективным оценить подход к получению биоцидной композиции с наноразмерными частицами серебра, используя метод восстановления азотнокислого серебра на углеродном адсорбенте по аналогии с тетрагидроборатным способом восстановления солей серебра в гомогенных средах [20]. При этом имелось в виду, что, поскольку адсорбция углеродными адсорбентами $AgNO_3$ из его раствора происходит преимущественно супермикропорами и мезопорами с шириной щелей 0,6-200 нм, то естественно полагать, что и биоцидные продукты восстановления (Ag) имеют такую же наноразмерность.

Важное преимущество использования боргидрида натрия является его низкая токсичность по сравнению гидразином и гидроксиламином и высокая реакционная способность по сравнению с углеводами и цитратами. Кроме того, он гораздо более удобен в технологическом отношении по сравнению с методом восстановления водородом. Синтез препаратов и процедура импрегнирования подробно описаны в экспериментальной части. Для придания адсорбентам биоцидных свойств из водного раствора адсорбировали азотнокислое серебро, которое затем восстанавливали боргидридом натрия. Следует отметить, что поверхность углеродных адсорбентов, по аналогии с мезопористым алюмосиликатом [21], является стабилизатором наноразмерных частиц серебра, препятствуя их агрегации на стадиях адсорбции нитрата серебра и при последующем восстановлении. Поэтому в данном процессе не требуется дополнительного введения стабилизатора типа ПАВ против агрегации наночастиц серебра. Восстановленное на сорбенте серебро, в отличие от его прекурсора AgNO_3 , который часто используется в качестве биоцидной добавки, имеет низкую растворимость в воде и органических растворителях, что обеспечивает пролонгированность биоцидных свойств пищевых резинотехнических и полимерных изделий.

Таким образом, разработанная технология синтеза биоцидных добавок на основании адсорбции нитрата серебра из раствора углеродными сорбентами и его последующего восстановления боргидридом натрия, имеет ряд бесспорных преимуществ перед аналогичными методами. В разработанной технологии реакция восстановления нитрата серебра протекает в мягких условиях и с количественным выходом; исключается необходимость применения токсичных ПАВ, которые обычно используют в альтернативных технологиях для стабилизации наноразмерных частиц серебра; исключается возможность интоксикации пищевых продуктов благодаря отсутствию в разработанных добавках к резинотехническим и полимерным изделиям ионов серебра, высокая концентрация которых может вызывать токсичность [22]. Важным преимуществом является также возможность пролонгированного действия антимикробных свойств резинотехнических и полимерных изделий, импрегнированных разработанными биоцидными добавками.

Бактериостатическая активность

В результате проведенных исследований антимикробной активности образцов было установлено, что выбранные для испытаний исходные углеродные адсорбенты РГ_ф и БАУ-А не обладают бактерицидной активностью в отношении использованных тест-культур в диапазоне концентраций от 0,01 до 60 мг/мл.

Напротив, те же углеродные сорбенты, импрегнированные наночастицами серебра по разработанной в данном исследовании технологии, проявляли заметную антимикробную активность (рис. 1).

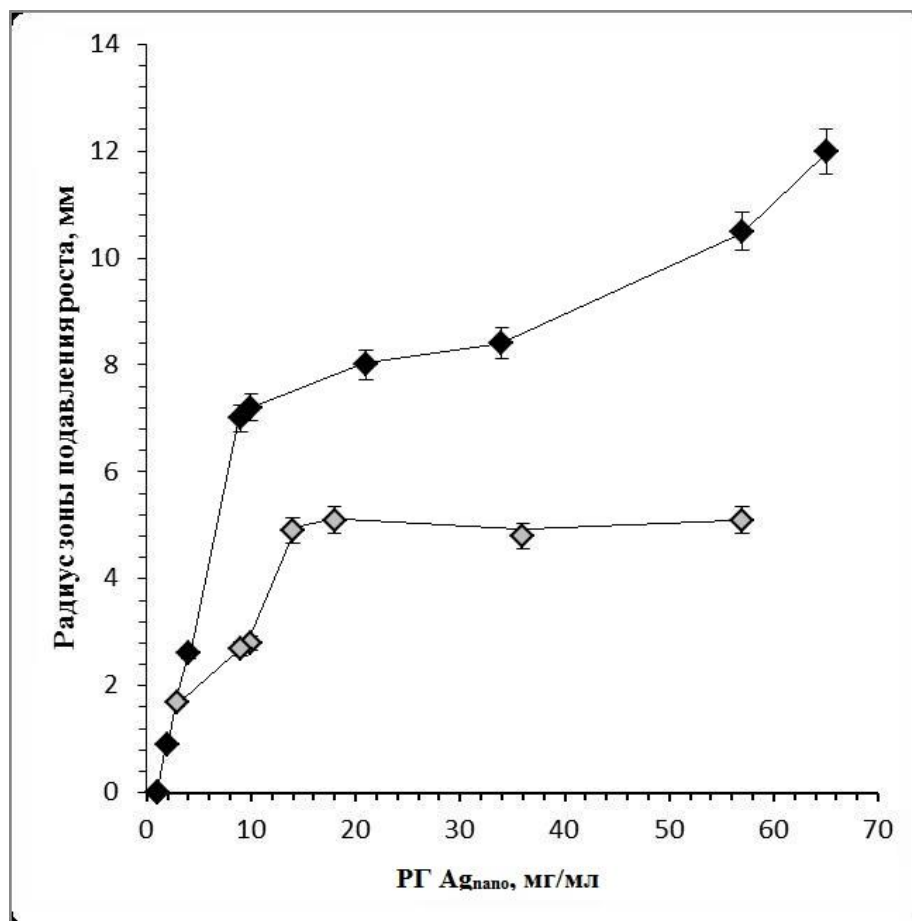


Рис. 1. Бактериостатическая активность препарата РГ_φ·Ag_{nano} в отношении грамположительной культуры *Bacillus licheniformis* (светлые символы) и грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (темные символы).

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, препарат РГ_φ·Ag_{nano} обладает явно выраженной бактерицидной активностью как в отношении грамположительной культуры *Bacillus licheniformis* (светлые символы), так и в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (темные символы).

В идентичных условиях и при одинаковом содержании наносеребра, препарат [БАУ-А]·Ag_{nano} оказался менее активным. Из представленных на рис. 2 данных следует, что препарат [БАУ-А]·Ag_{nano} активен в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii* (рис. 2), но не подавляет рост грамположительной культуры *Bacillus licheniformis*.

Проведенные исследования показали, что, предложенная технология оказалась простым и эффективным приемом синтеза биоцидных препаратов на основе углеродных адсорбентов и наносеребра. Полученные по разработанной технологии препараты обладают биоцидной активностью в отношении грамположительной (*Bacillus licheniformis*) и грамотрицательной (*Azotobacter vinelandii*) культур бактерий. При этом в одинаковых условиях и при одинаковой концентрации наносеребра на исследуемых носителях, наблюдалось значительное различие в активности препаратов. Вероятно, в данном случае эффективность препаратов в значительной степени связана со

структурой адсорбентов, определяющей интенсивность межфазового переноса частиц наносеребра в системе адсорбент-питательная среда патогенной микрофлоры.

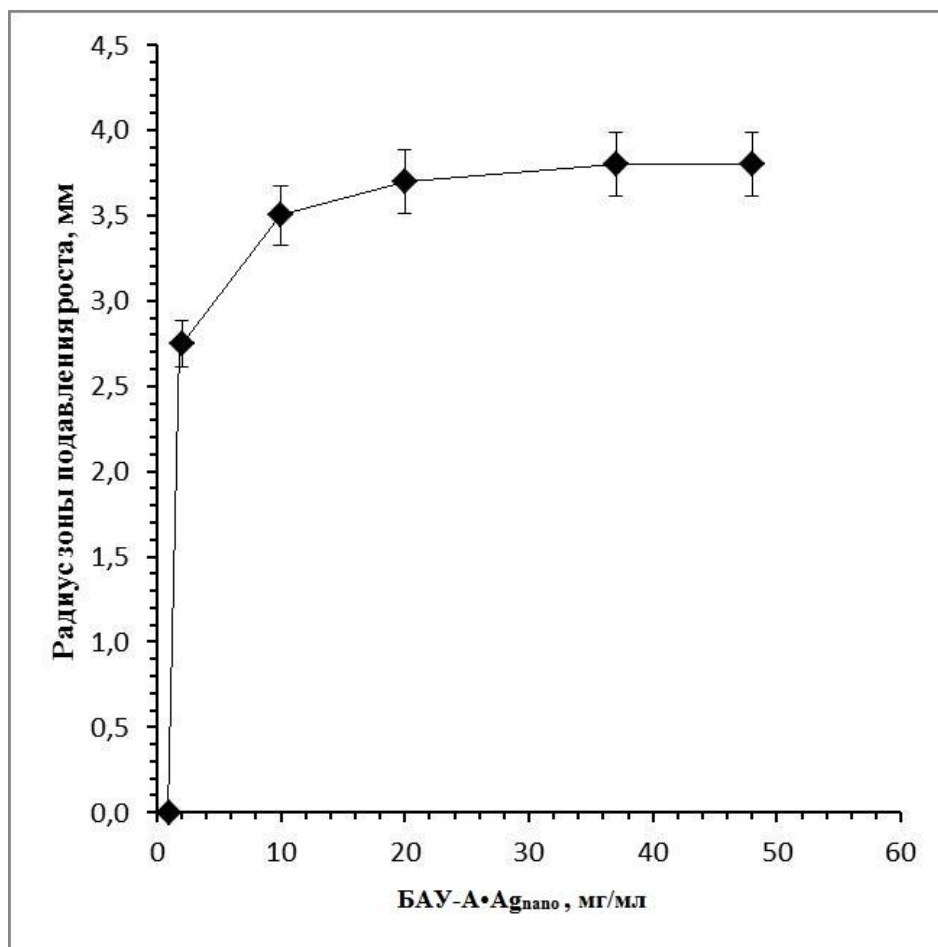


Рис. 2. Бактериостатическая активность препарата [БАУ-А]·Ag_{nano} в отношении грамотрицательной культуры *Azotobacter vinelandii*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана доступная технология синтеза биоцидных препаратов на основе углеродных адсорбентов, импрегнированных наночастицами серебра. Показано, что импрегнированные одинаковым количеством наносеребра углеродные адсорбенты с различной энергетической поверхностью обладают различной биоцидной активностью. Различие в эффективности углеродных адсорбентов в качестве носителей биоцидной добавки, по-видимому, связано с различной степенью интенсивности межфазового переноса наночастиц серебра с поверхности адсорбента в объем питательной среды патогенной микрофлоры. За счет дисперсионных взаимодействий адсорбировавшихся частиц наносеребра в супер- и мезопорах БАУ-А, их межфазовый перенос в объем питательной среды патогенной микрофлоры затруднен.

Разработанный препарат на основе фторсодержащего расширенного графита, характеризуемый значительной удельной поверхностью и слабо

развитой пористой структурой, по сравнению с известными препаратами на основе активных углей, обладает большей активностью в отношении грамположительной (*Bacillus licheniformis*) и грамотрицательной (*Azotobacter vinelandii*) культур бактерий. Таким образом, можно сделать вывод, что он является перспективной биоцидной добавкой к резинотехническим и полимерным материалам.

Список литературы

1. Цой Ю.А., Фильков М.Н., Кононенко А.Б. // Вестник ВНИИМЖ. 2016. № 1(21). С. 82.
2. Цой Ю.А., Кирсанов В.С., Фильков М.Н. // Сельский механизатор. 2016. № 2. С. 22.
3. Цой Ю.А., Фильков М.Н. и др. // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2015. № 4. С. 14.
4. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. М., 1998 (издание 2005 г.).
5. Никаноров Ю.И., Горностаев Л.Л. // Изв. Сиб. отделения АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 9. Вып. 4. С. 55.
6. Юданов Н.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 1995.
7. А.с. 1350111 СССР, 1987.
8. Пат. 2212268 РФ, 2003.
9. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1982. Т. LI. Вып. 7. С. 1065.
10. Олонцев В.Ф., Фарберова Е.А., Минькова А.А., Генералова К.Н., Белоусов К.С. // Вестник ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология. 2015. № 4. С. 9.
11. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
12. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332.
13. Пат. 2580737 РФ, 2016.
14. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 183.
15. Плаксин Г.В. // Химия в интересах развития. 2001. № 9. С. 609.
16. Беляев Е.Ю. // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5.
17. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. СПб.: Недра, 2009.
18. <http://sorbent.su/production/abscarbons/tree/product10.php> (дата обращения 30.03.2018).
19. Пат. 2202400 РФ, 2003.
20. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
21. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Estrin Y. et. al. // Nanomaterials: Risk and Benefits (Series: NATO Science for Peace and Security. Series C. Environmental Security). Netherlands: Springer Verlag, 2009. P. 287.
22. Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Роцин А.В. // Химическая безопасность. 2017. Том 1. № 2. С. 68.

BIOCIDAL PRODUCTS BASED ON CARBON ADSORBENTS IMPREGNATED BY SILVER NANOPARTICLES

S. S. Khokhlov^{1}, L. G. D'yachkova,¹ N. A. Chermashentseva¹,
V. S. Grigor'ev², S. A. Solov'ev², A. V. Roshchin³*

¹Federal State Unitary Enterprise "State Research Institute of Organic Chemistry and Technology",
Moscow, Russia, *e-mail: kho-kh@yandex.ru

²Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Scientific Agroengineering Center VIM",
Moscow, Russia

³Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received April 1, 2018

Abstract – A technologically feasible and effective procedure for preparing biocidal products is developed based on adsorption of silver nitrate on carbon adsorbents of various types and followed by its reduction with sodium borohydride. The products obtained from carbon sorbents impregnated with silver nanoparticles were found to possess antimicrobial properties. A correlation of bacteriostatic activity of the obtained products with the structure of carbon adsorbents is revealed. The priority of expanded fluorine-containing graphite for the synthesis of biocidal additives containing nanosized silver particles is established. The developed method excludes the use of toxic surfactants and can be recommended for obtaining biocidal additives which can be introduced into rubber and polymeric goods applying in touch with food items.

Keywords: nanoparticles, silver, adsorbent, expanded graphite, sodium borohydride, antimicrobial activity, *Azotobacter vinelandii*, *Bacillus licheniformis*.